



Docket No. 101-1021

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Duck-hee LEE et al.

Application No.: To be assigned

Group Art Unit: Unassigned

Filed: February 20, 2004

Examiner: Unassigned

For: TONER USED WITH ELECTROPHOTOGRAPHY

SUBMISSION OF CERTIFICATED COPY OF PRIOR FOREIGN APPLICATION
IN ACCORDANCE WITH
THE REQUIREMENTS OF 37 C.F. R. § 1.55

Assistant Commissioner for Patents
Alexandria, VA 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application Nos.: 2003-11340 Filed: February 24, 2003 and

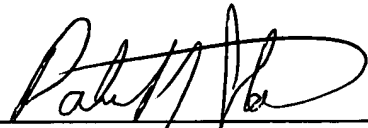
2003-11341 Filed: February 24, 2003.

It is respectively requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. §119.

Respectfully submitted,

STANZIONE & KIM, LLP

Dated: May 17, 2004
1740 N Street, N.W., First Floor
Washington, D.C. 20036
Telephone: (202) 775-1900
Facsimile: (202) 775-1901

By: 
Patrick J. Stanzone
Registration No. 40434



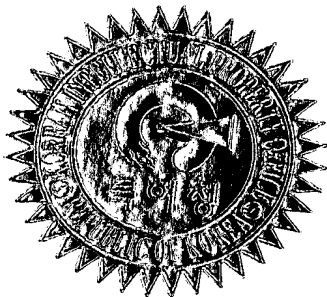
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0011340
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 02월 24일
Date of Application FEB 24, 2003

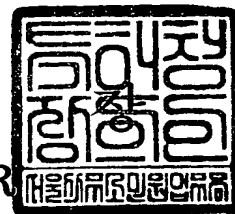
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2004 년 02 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2003.02.24
【국제특허분류】	G03G
【발명의 명칭】	전자 사진용 토너
【발명의 영문명칭】	Toner for electrophotography
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2003-003435-0
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2003-003436-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이덕희
【성명의 영문표기】	LEE, Duck Hee
【주민등록번호】	700717-1224312
【우편번호】	131-121
【주소】	서울특별시 중랑구 중화1동 11-82번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	은종문
【성명의 영문표기】	EUN, Jong Moon
【주민등록번호】	620211-1535812

【우편번호】 442-706
【주소】 경기도 수원시 팔달구 망포동 동수원엘지빌리지 101동 1804호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
 이영필 (인) 대리인
 이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 7 항 333,000 원
【합계】 362,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 평균 입경이 20 내지 200nm 인 대입경 실리카 0.1 내지 3.0 중량%와 평균 입경이 5내지 20nm인 소입경 실리카 0.1 내지 3.0 중량%, 저항이 1 내지 $10^5 \Omega \text{cm}$ 인 도전성 이산화티타늄 0.1 내지 2.0 중량%, 저항이 10^5 내지 $10^{12} \Omega \text{cm}$ 인 초미립자 소수성 이산화티타늄 0.1 내지 2.0 중량%, 결합 수지 70 내지 95 중량%, 착색제 0.5 내지 10 중량%를 포함하는 토너에 관한 것이다.

본 발명의 입경이 다른 2종의 실리카와 입경, 저항이 다른 2종의 이산화티타늄을 외첨제로 사용한 경우, 토너 캐리어상의 토너량(M/A)를 균일하게 유지하면서 0.4 내지 0.8mg/cm^2 이하의 토너 박층을 형성하여 안정적인 대전량 분포 및 토너 유동성을 긴수명에 걸쳐 유지함으로 오염, 비산 발생 억제, 현상효율 향상 및 토너 내구성 향상을 도모할 수 있다.

【색인어】

토너, 실리카, 이산화티타늄, 외첨제

【명세서】**【발명의 명칭】**

전자 사진용 토너{Toner for electrophotography}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 전자 사진용 토너에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 2종의 서로 다른 실리카와 2종의 서로 다른 이산화티타늄(TiO_2)이 외첨제로 첨가되어 현상 효율이 향상된 전자사진용 토너에 관한 것이다.
- <2> 전자사진법 등에 사용되는 현상 방법으로는 2 성분 현상 방식과 1 성분 현상 방식이 있다. 상기 1 성분 현상 방식은 다시 자성 1 성분 현상 방식과 비자성 1 성분 현상 방식으로 나눌 수 있다. 상기 자성 1 성분 현상 방식이란 자성 1 성분 현상용 토너로 현상하는 방식이며, 비자성 1 성분 현상 방식이란 비자성 1 성분 현상용 토너를 현상 롤러 상에 토너층을 형성시켜 감광체와 접촉 또는 비접촉으로 현상하는 방식이다.
- <3> 1 성분 현상제를 사용하는 여러 가지 현상 방식 가운데 접촉 비자성 1 성분 현상 방식의 경우 가격 경쟁력은 매우 우수하나, 도트 재현성 및 라인 재현성 및 고해상도 구현이 취약하여 고품질의 화상을 얻기 어렵다. 한편, 비접촉 비자성 1 성분 현상 방식의 경우 현상 장치 구조가 간단하여 소형화가 가능함은 물론 칼라 재현성, 에지(edge)재현성, 우수한 계조성(tone gradation) 및 고해상도 구현성 등 고품질의 화상을 얻을 수 있다.

- <4> 비자성 비접촉 현상 방식은 대전 단계, 노광 단계, 현상 단계, 전사 단계, 클리닝 (cleaning) 단계를 포함하는 메카니즘으로 구성되어 있다. 종래의 비자성 비접촉 현상 방식에 사용되고 있는 토너에는 색도, 대전 특성, 정착성 향상 등을 위해 착색제, 대전 제어제, 이형제 등이 결착 수지 내에 균일하게 내첨되어 있으며, 유동성, 대전 안정성, 클리닝성(cleaning) 등을 부여하기 위해 여러 종류의 외첨제가 첨가되고 있다.
- <5> 일본 공개 특허 평11-0095486은 도전 처리된 실리카 입자가 외첨제로 포함되어 있는 토너를 개시하고 있다. 일본 공개 특허 평11-295921은 입경의 크기가 다른 3종의 실리카를 토너에 외첨하는 기술을 개시하고 있다.
- <6> 비접촉 비자성 1 성분 현상 방식의 경우, 비화상부의 오염(fog 또는 background) 방지 특성 향상 및 토너의 비산 방지를 위하여 현상 영역에서 현상 롤러상의 토너 박층 형성이 중요하다. 그러나, 현상 롤러상에서 토너층의 박층 형성시 토너 대전량의 상승으로 급격한 현상 효율의 저하 및 이에 따른 화상 농도의 저하가 발생한다. 또한, 이러한 현상 효율 저하를 개선을 위하여 토너 대전량을 하향 조정하면, 오염의 증가 및 비산에 의한 오염 문제 등이 발생하게 된다.
- <7> 따라서, 현상 영역에서 현상 롤러상의 토너 박층을 형성함과 아울러 대전량 및 대전 분포를 안정적으로 유지하는 기술의 개발이 요청되어 왔으며, 이는 토너에 외첨되는 첨가제의 종류 및 조성과 밀접하게 관련되어 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <8> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 토너 외첨제의 종류 및 함량을 조절하여, 포그 (fog) 및 비산 발생 억제하고 현상 효율 및 내구성이 향상된 토너를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <9> 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 평균 입경이 20 내지 200nm 인 대입경 실리카 0.1 내지 3.0 중량%와 평균 입경이 5내지 20nm인 소입경 실리카 0.1 내지 3.0 중량%, 저항이 1 내지 10^5 Ω cm인 도전성 이산화티타늄 0.1 내지 2.0 중량%, 저항이 10^5 내지 10^{12} Ω cm인 초미립자 소수성 이산화티타늄 0.1 내지 2.0 중량%, 결합 수지 70 내지 95 중량%, 착색제 0.5 내지 10 중량%를 포함하는 토너를 제공한다.
- <10> 상기 도전성 이산화티타늄의 저항은 1 내지 10^4 Ω cm이며, 초미립자 소수성 이산화티타늄의 저항은 10^6 내지 10^{11} Ω cm일 수 있다.
- <11> 상기 도전성 이산화티타늄의 평균 입경은 30 내지 500nm이며, 상기 초미립자 소수성 이산화티타늄의 평균 입경은 10 내지 50 nm일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 상기 도전성 이산화티타늄의 평균 입경은 40 내지 300nm이며, 상기 초미립자 소수성 이산화티타늄의 평균 입경은 15 내지 40 nm인 것일 수 있다.
- <12> 상기 대입경 실리카와 상기 소입경 실리카의 중량비는 1:1 내지 3: 1일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1.5:1 내지 2.5 : 1일 수 있다.
- <13> 상기 결합 수지의 산가는 3 내지 12(mgKOH/g)인 것이 바람직하다.
- <14> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <15> 본 발명은 토너를 구성하는 성분으로 입경이 다른 실리카와 입경과 저항이 다른 이산화티타늄이 포함하는 첨가제에 관한 것이다.
- <16> 대입경 실리카의 주요 역할은 스페이서(spacer)입자로서 내구에 의한 토너 열화를 막고 전사성의 향상 기능이 있으며, 본 발명의 소입경 실리카의 주요 역할은 토너에 유동성 부여하

는 역할을 한다. 또한, 대입경 실리카의 양이 증가할 수록 $M/A(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 는 감소하나 유동성이 저하되는 특성이 있으며, 평균 입경이 작은 소입경 실리카의 양이 증가할 수록 M/A 는 증가하며 정착성이 저하하는 등의 특성이 있다. 상기에서 M/A 란 토너층 규제 장치를 통과한 후 현상 롤러 상에서 측정한 단위 면적당 토너 중량을 말한다. M/A 를 낮은 수준으로 유지시켜야 오염(fog) 특성 향상 및 비산 방지의 효과를 거둘 수 있으므로, M/A 값이 0.4 내지 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 유지되는 토너 박층 형성이 중요하다. 그러므로, 대입경 실리카와 소입경 실리카의 입경, 함량, 배합 비율 등을 최적으로 조절하는 것이 토너의 성능 향상에 중요하게 된다.

- <17> 본 발명의 상기 대입경 실리카는 평균 입경이 20 내지 200nm 인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 30 내지 150nm가 좋다.
- <18> 대입경 실리카의 입경이 20nm 미만인 경우에는 대입경 실리카가 토너에 매몰되기 쉽고 스페이서 입자로서의 역할을 다하기 어려우며, 200nm를 초과하면 토너에 부착되지 않고 유리되기 쉽고, 상기 스페이서 입자로서의 기능도 떨어진다.
- <19> 본 발명의 상기 소입경 실리카는 평균 입경이 5 내지 20nm 인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 7 내지 16nm가 좋다.
- <20> 소입경 실리카의 입경이 5nm미만인 경우에는 토너 입자 표면의 미세한 요철에 묻히기 쉽고, 대전성 및 유동성 조정에 문제가 있으며, 20nm 를 초과하는 경우에는 토너 유동성이 충분히 높아지기 어려운 문제가 있다.
- <21> 본 발명의 토너는 상기 대입경 실리카를 0.1 내지 3.0 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 대입경 실리카의 중량이 0.1 중량% 미만이면 스페이서 입자로서의 역할을 못하고,

3.0 중량%를 초과하면 토너로부터 유리되거나, 감광체 표면손상을 일으킬 수 있으며 화상해상도도 저하될 우려가 있다.

<22> 본 발명의 토너는 상기 소입경 실리카를 0.1 내지 3.0 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 소입경 실리카의 중량이 0.1 중량% 미만이면 토너 유동성 저하가 발생할 가능성이 높고, 3.0 중량%를 초과하면 토너 정착성 및 과대전량 등의 문제점이 발생할 우려가 있다.

<23> 대입경 실리카와 소입경 실리카의 배합 비율은 현상 시스템에 따라 달라질 수 있으나, 본 발명에서는 토너층의 박층화를 위해서 대입경 실리카 첨가량이 소입경 실리카 첨가량 보다 적지 않게 조절하는 것을 특징으로 한다.

<24> 그러므로, 상기 대입경 실리카와 상기 소입경 실리카의 중량비는 1:1 내지 3 :1인 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 1.5:1 내지 2.5 : 1: 1인 것이 좋다.

<25> 대입경 실리카 첨가량이 소입경 실리카 첨가량 의 1.5배 이상 시 M/A를 0.8 mg/cm² 정도 얻을 수 있고, 오염(fog) 및 비산을 억제 할 수 있는 것으로 연구 결과가 얻어졌다. 소입경 실리카가 대입경 실리카에 비해 상기 범위를 초과하여 너무 많을 경우 토너층이 두꺼워지고 대전량 저하, 정착성 불량 등의 문제가 발생하며, 그 반대로 상기 범위 미만이 되어 대입경 실리카가 소입경 실리카에 비해 너무 많을 경우 토너 유동성이 악화되는 문제가 있다.

<26> 본 발명의 토너는 외첨제로서 입경이 다른 이산화티타늄을 포함하고 있다. 이산화티타늄 첨가의 주요한 목적은 대전 안정성과 유동성을 향상시키기 위한 것이다.

<27> 소입경 소수성의 이산화티타늄을 단독으로 사용하는 경우, 토너의 장기 사용 시 토너의 대전 성능 저하와 이로 인한 비산 등의 오염이 발생하며, 이를 개선하기 위해 도전성의 이산

화티타늄을 추가 외침함으로써 장기 사용 시 발생하는 토너의 대전성 저하 및 대전 분포의 불균일을 개선할 수 있다.

<28> 그러므로, 본 발명은 도전성 이산화티타늄을 추가로 사용함으로써 토너의 성능을 개선코자 하였다. 소입경 소수성 이산화티타늄의 경우는 유동성에 기여하고, 도전성 이산화티타늄 경우는 토너의 장기적 사용 시의 대전 안정성에 기여하므로 그 함량의 조절이 중요할 수 있다. 그리고, 상기의 실리카에서와 마찬가지로 도전성 이산화티타늄과 초미립자 소수성 이산화티타늄의 평균 입경 크기 및 각 입자의 저항 성질 등의 입자의 적절한 선택과 조합이 중요할 수 있다.

<29> 상기 도전성 이산화티타늄은 1 내지 10^5 Ωcm 의 저항을 가지는 것일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 10^4 Ωcm 의 저항을, 가장 바람직하게는 4 내지 10^3 Ωcm 의 저항을 갖는 것이 좋다.

<30> 상기 초미립자 소수성 이산화티타늄은 10^5 내지 10^{12} Ωcm 의 저항을 가지는 것일 수 있으며, 바람직하게는 10^6 내지 10^{11} Ωcm 의 저항을, 더욱 바람직하게는 10^7 내지 10^{10} Ωcm 의 저항을 가지는 것이 좋다.

<31> 도전성 이산화티타늄 입자는 그 평균 입경이 30 내지 500nm이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 40nm 내지 300nm가 좋다. 초미립자 소수성 이산화티타늄 입자는 그 평균 입경이 10 내지 50nm이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 15 내지 40가 좋다.

<32> 상기 도전성 이산화티타늄의 평균 입경이 30nm 미만이면 대전 성능 저하 등의 문제가 있으며, 500nm를 초과하면 대전 안정성에 문제가 있다. 상기 초미립자 소수성 이산화티타늄의 평

균 입경이 10nm 미만이면 대전 성능에 문제가 있으며, 50nm를 초과하면 유동성이 떨어지는 문제가 있다.

<33> 소입경 소수성의 이산화티타늄을 단독으로 사용하는 경우, 토너의 장기 사용 시 토너의 대전성능 저하와 이로 인한 비산 등의 오염이 발생하는 문제가 있으므로, 이를 개선하기 위해 도전성의 이산화티타늄을 추가 외첨함으로써 장기 사용 시 발생하는 토너의 대전성 저하 및 대전분포의 불균일이 개선할 수 있다.

<34> 상기의 실리카에서와 동일하게 이러한 외첨제는 대/소 입자의 적절한 조합이 중요하다. 소입경 소수성 이산화티타늄의 경우는 유동성에 기여하며, 도전성 이산화티타늄은 수명 후반부의 대전 안정성에 기여한다. 그러므로, 본 발명에서는 도전성 이산화티타늄과 초미립자 소수성 이산화티타늄을 적절한 비율로 혼합함으로써 토너의 성질을 개선하였다.

<35> 본 발명의 상기 토너에서 상기 도전성 이산화티타늄을 0.1 내지 2.0 중량%를 포함하고, 상기 초미립자 소수성 이산화티타늄을 0.1 내지 2.0 중량%를 포함할 수 있다.

<36> 도전성 이산화티타늄의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 첨가의 효과를 얻을 수 없으며, 2.0 중량%를 초과하면 정착성 불량, 토너로부터 유리 현상 부재 오염 및 화상 오염 발생, 감광체 등 현상 부재 손상 등의 문제를 야기시킬 수 있다. 초미립자 소수성 이산화티타늄의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 유동성에 문제가 있으며, 2.0 중량%를 초과하면 대전 안정성 및 정착성에 문제가 있다.

<37> 미립자의 경우 입자 자체간의 응집력이 커 이를 해소하기 위해 일반적으로 유기물에 의한 표면 처리를 하는데, 이러한 유기 처리는 고저항 및 소수성의 특성을 갖게 되고, 반면 무기물에 의한 표면 처리를 할 경우 도전성의 저저항을 갖게 된다.

<38> 본 발명의 토너는 결착 수지를 포함하고 있다.

<39> 상기 결착 수지로는 공지의 각종 수지를 사용할 수 있는데, 예컨대 폴리스티렌, 폴리-p-클로로스티렌, 폴리- α -메틸스티렌, 스티렌-클로로스티렌 공중합체, 스티렌-프로필렌 공중합체, 스티렌-비닐톨루엔 공중합체, 스티렌-비닐나프탈렌 공중합체, 스티렌-아크릴산메틸 공중합체, 스티렌-아크릴산에틸 공중합체, 스티렌-아크릴산프로필 공중합체, 스티렌-아크릴산부틸 공중합체, 스티렌-아크릴산옥틸 공중합체, 스티렌-메타크릴산메틸 공중합체, 스티렌-메타크릴산에틸 공중합체, 스티렌-메타크릴산프로필 공중합체, 스티렌-메타크릴산 부틸 공중합체, 스티렌- α 클로로메타크릴산메틸 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-비닐메틸에테르 공중합체, 스티렌-비닐에틸에테르 공중합체, 스티렌-비닐에틸케톤 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-아크릴니트릴-인덴 공중합체, 스티렌-말레인산 공중합체, 스티렌-말레인산에스테르 등의 스티렌계 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 그들의 공중합체, 폴리염화비닐, 폴리초산비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 에폭시수지, 폴리비닐부티랄수지, 로진, 변성 로진, 테르펜수지, 페놀수지, 지방족 또는 지환족 탄화수소수지, 방향족계 석유수지, 염소화 파라핀, 파라핀 왁스 등이 단독 또는 혼합되어 사용된다. 이 중에서도 폴리에스테르계 수지는 정착성이 우수하고, 칼라 현상제에 적합하다.

<40> 결착 수지의 함량은 70 내지 95 중량%가 바람직하다.

<41> 본 발명의 토너의 성능은 결착 수지의 산가에도 영향을 받는다. 산가가 높을수록 블레이드(blade)에 토너 부착성이 크기 때문에 낮은 산가가 바람직하며, 구체적으로 상기 결착 수지의 산가는 3 내지 12 mgKOH/g인 것이 좋다. 산가가 3 mgKOH/g 미만이면 대전 성능이 저하될 수

있으며, 12 mgKOH/g를 초과하면 습도 변동에 대한 토너 대전량의 안정성이 손상되고, 현상 부재에의 부착성 증가 등의 문제를 야기시킬 가능성이 있다.

<42> 본 발명은 착색제를 포함하고 있다.

<43> 착색제로는 카본블랙, 아닐린블랙, 아닐린블루, 카르코오일블루, 크롬옐로우, 울트라마린블루, 듀폰오일레드, 퀴놀린옐로우, 메틸렌블루클로라이드, 프탈로시아닌블루, 말라카이트그린옥살산염, 램프블랙, 로즈벵갈, 로다민계 염료 또는 안료, 안트라퀴논계 염료, 모노아조 및 비스아조계 염료, 퀴나클리돈 마젠타 염료 등을 들 수 있다. 이들 착색제는 충분한 농도의 가시상이 형성되기에 충분한 비율로 함유될 필요가 있다.

<44> 착색제가 카본블랙인 경우에는 1차입자 직경이 25~70nm, 특히 30~55nm이고, 비표면적이 110m²/g 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 카본블랙을 사용하면 용융·혼련법에 있어서 다른 재료와의 분산성 및 해쇄성(解砕性)이 양호하다.

<45> 착색제의 함유량은 현상에 의해 가시상을 형성할 수 있는 토너를 착색하기에 충분한 양이면 되는데, 예컨대 0.5 내지 10 중량%가 좋으며, 0.5 내지 8 중량%가 더욱 바람직하며, 1 내지 5 중량%가 가장 바람직하다.

<46> 0.5 중량% 미만이면 착색효과가 불충분하고, 10 중량%를 초과하면 화상농도는 포화되는 반면 토너의 현상 성능을 저하시킨다. 예컨대 토너의 전기저항을 낮추어 충분한 마찰대전량을 얻을 수 없어 오염 등을 발생시킨다.

<47> 본 발명의 토너는 대전특성, 정착성 향상 등을 위해 대전제어제(CCA) 및 이형제(Wax) 등이 결착 수지 내에 균일하게 내첨되는 방식으로 포함되어 있을 수 있다.

- <48> 토너는 정전기력에 의해 현상 롤러 위에 안정되게 지지되는 것이 요구되고, 이러한 토너의 정전기력은 대전 블레이드에 의해 발생되므로 빠른 대전 속도가 필요하다. 따라서 토너의 대전 안정을 위하여 대전제어제가 필요하게 된다.
- <49> 대전제어제로는 예컨대 합금속 아조계 염료, 살리실산 금속착체, 니그로신 염료, 제4급 암모늄염, 트리페닐메탄계 제어제, 오일블랙 등의 유용성 염료, 나프텐산, 살리실산, 옥틸산 및 그들의 망간, 코발트, 철, 아연, 알루미늄, 납 등의 금속염, 알킬살리실산 금속킬레이트 등을 들 수 있다.
- <50> 대전 제어제의 함량은 0.1 내지 10 중량%가 바람직하다. 대전 제어제의 함량이 0.1 중량% 미만일 때에는 첨가의 효과가 발휘되지 않으며, 10 중량%를 초과할 경우에는 대전 불안정성의 문제가 발생될 수 있다.
- <51> 최근 저에너지화 및 워밍업 시간(warm-up time)의 감소 등의 목적을 달성하기 위한 토너의 저온 정착 특성이 요구되고 있어, 이를 위해 넓은 온도 범위에서 우수한 정착 특성을 가지는 이형제(wax)의 사용이 요구되고 있다.
- <52> 이형제(활제)로는 저분자량 폴리프로필렌, 저분자폴리에틸렌 등의 폴리알킬렌왁스, 파라핀왁스, 고급지방산, 지방산아미드 등을 들 수 있다. 이형제의 함량은 0.1 내지 10 중량%가 바람직하다. 이형제의 함량이 0.1 중량% 미만일 때에는 첨가의 효과가 발휘되지 않으며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 오프셋(offset) 불량, 유동성 저하, 케익 형성(caking)의 문제가 발생될 수 있다.
- <53> 대전제어제, 이형제 등을 토너에 함유시키는 방법으로는 토너 내부에 첨가하는 내첨 방법과, 토너입자의 표면에 부착하는 방법이 있는데, 내첨하는 경우가 일반적이다. 그 외에 감광

체를 보호하고 현상특성의 열화를 방지하여 고품질의 화상을 얻기 위해 고급지방산 및 그 금속염 등을 적절히 첨가해도 좋다.

<54> 실시예

<55> 토너의 조성

<56> 결합 수지 (Binder Resin)

<57> 폴리에스테르 : 92 중량%

<58> 산가 : 7 mgKOH/g

<59> 착색제 (Carbon black)

<60> MA100 (미쯔비시 화학 주식회사 제품) : 5 중량%

<61> 대전제어제 (Fe착물)

<62> T77 (호도가야(Hodogaya) 화학 주식회사 제품) : 1 중량%

<63> 이형제 (저분자량 폴리프로필렌 왁스)

<64> 660P (산요 화학 산업사제) : 2 중량%

<65> 상기 성분들을 혼합하여 통상의 토너를 제조하는 방법에 따라 입자 사이즈 8 μ m의 비처리 토너(untreated toner)를 얻은 후 다음의 외첨제를 외첨 처리하여 본 발명의 실시예의 토너를 제조하였다.

<66> 대입경 실리카 (NAX50, 니폰 에어로졸 주식회사제)

<67> 평균 입경 30 nm

<68> 중량 비처리 토너 100 중량%에 대해 1 중량%

<69> 소입경 실리카(R972, 니폰 에어로졸 주식회사제)

- <70> 평균 입경 16 nm
- <71> 중량 비처리 토너 100 중량%에 대해 0.6 중량%
- <72> 도전성 이산화티타늄(ET-500W, 이시하라 산교 카이샤(Ishihara Sangyo Kaisha)사제)
- <73> 평균 입경 200 nm
- <74> 중량 비처리 토너 100 중량%에 대해 1 중량%
- <75> 저항 5 Ω cm
- <76> 초미립자 소수성 이산화티타늄(NKT90, 니폰 에어로졸 주식회사제)
- <77> 평균 입경 20 nm
- <78> 중량 비처리 토너 100 중량%에 대해 1 중량%
- <79> 저항 10^{10} Ω cm
- <80> 비교예
- <81> 초미립자 소수성 이산화티타늄를 단독으로 외첨하는 것을 제외하고는 상기 실시예의 동일한 조성 및 조건으로 다음과 같이 실시하였다.
- <82> 토너의 조성
- <83> 결합 수지 (Binder Resin)
- <84> 폴리에스테르 : 92 중량%
- <85> 산가 7 mgKOH/g
- <86> 착색제 (Carbon black)
- <87> MA100 (미쯔비시 화학 주식회사 제품) : 5 중량%
- <88> 대전제어제 (Fe착물)

<89> T77 (호도가야(Hodogaya) 화학 주식회사 제품) : 1 중량%

<90> 이형제 (저분자량 폴리프로필렌 왁스)

<91> 660P (산요 화학 산업사제) : 2 중량%

<92> 상기 성분들을 혼합하여 통상의 토너를 제조하는 방법에 따라 입자 사이즈 $8\mu\text{m}$ 의 비처리 토너를 얻은 후 다음의 외첨제를 외첨처리하여 본 발명의 비교예의 토너를 제조하였다.

<93> 대입경 실리카 (NAX50, 니폰 에어로졸 주식회사제)

<94> 평균 입경 30 nm

<95> 중량 비처리 토너 100 중량%에 대해 1 중량%

<96> 소입경 실리카(R972, 니폰 에어로졸 주식회사제)

<97> 평균 입경 16 nm

<98> 중량 비처리 토너 100 중량%에 대해 0.6 중량%

<99> 초미립자 소수성 이산화티타늄(NKT90, 니폰 에어로졸 주식회사제)

<100> 평균 입경 20 nm

<101> 중량 비처리 토너 100 중량%에 대해 1 중량%

<102> 저항 $10^{10} \Omega \text{cm}$

<103> 시험예

<104> 상기 실시예와 비교예의 토너를 대상으로 하여 삼성 전자 제조 모델명 ML-7300의 현상 장치를 사용하여 프린터 모드를 1매-2매-1매의 사이클로 2.5% 캐릭터(character)를 프린트하여 화상을 평가하였다. 이 화상에 대하여 I/D : (Image Density, 화상 농도), B/G : (Background or fog, 비화상부 오염), 스트릭(streak, 블레이드에 토너 고착에 의한 수직줄무늬성 화상 오

염)을 측정하여 토너의 성능을 평가하였다. 이때 I/D는 용지 위의 흑색 패턴(black pattern)의 농도를 측정하였으며, B/G는 감광체상의 비화상영역에서의 농도를 농도계(SpectroEye, GretagMacbeth사 제품)를 이용하여 측정 평가하였다. 도트 재현성과 스트릭(streak)은 육안으로 평가하였다.

- <105> 현상 장치의 실시 조건은 다음과 같았다.
- <106> 표면전위 (V_o): - 700 V
- <107> 잠상전위 (V_L): - 100 V
- <108> 현상롤러 인가 전압
- <109> $V_{p-p} = 1.8 \text{ KV}$, 주파수 = 2.0 kHz,
- <110> $V_{dc} = - 250 \text{ V}$, Duty Ratio = 40 % (구형파)
- <111> 현상 갭(GAP) : 250 μ
- <112> 현상롤러
- <113> (1) 알루미늄의 경우
- <114> 조도 : $R_z = 1 \sim 2.5$ (Nickel 도금 후)
- <115> (2) 고무롤러의 경우
- <116> 저항 : $5 \times 10^5 \Omega$
- <117> 경도 : 50
- <118> 토너
- <119> 대전량 (q/m) = -14 $\mu\text{C/g}$ ((규제장치 통과 후 현상롤러상에서))
- <120> 면적당 토너량 = 0.4 내지 0.8 mg/cm^2

<121> 상기 시험의 결과는 하기 표 1과 같다.

<122> 【표 1】

실시예의 측정 결과

매주 항목	초기	2,000	4,000	6,000	8,000	10,000
I/D	○	○	○	○	○	○
B/G	○	○	○	○	○	△
도트재현성	○	○	○	○	△	△
스트릭	○	○	○	○	○	○

<123> 평가 지표 I/D에 대해서 1.3 이상인 경우에는 "0" 로, 1.1 내지 1.3인 경우에는 "△"로, 1.1미만인 경우에는 "X" 평가하였다.

<124> 평가 지표 B/G에 대해서 0.14 이하인 경우에는 "0" 로, 0.15 내지 0.16인 경우에는 "△"로, 1.7이상인 경우에는 "X" 평가하였다.

<125> 평가 지표 도트 재현성과 스트릭은 육안에 의한 판정으로 상기 문제 발생이 인식되지 않으면 "0" 로, 심하게 발생하는 경우는 "X" 평가하였다.

<126> 【표 2】

비교예의 측정 결과

매주 항목	초기	2,000	4,000	6,000	8,000	10,000
I/D	○	○	○	○	△	X
B/G	○	○	○	△	X	X
Dot 재현성	○	○	○	△	△	X
스트릭	○	○	○	△	△	X

<127> 상기 실험 결과에서 알 수 있듯이 2종의 서로 다른 입경을 가지는 이산화티타늄을 외첨한 경우에는 I/D, B/G, 도트 재현성, 스트릭이 모두 개선되는 효과를 보였으며, 특히 매수가 증가될 수록 B/G와 스트릭의 개선 효과가 월등하였다.

【발명의 효과】

<128> 본 발명의 입경이 다른 2종의 실리카와 입경, 저항이 다른 2종의 이산화티타늄을 외첨제로 사용한 경우, I/D, B/G, dot 재현성, 스트릭이 모두 개선되는 효과를 보였으며, 특히 매수가 증가될 수록 B/G와 스트릭의 개선 효과가 월등하다.

<129> 또한, 본 발명은 토너 외첨제의 종류 및 함량을 조절하여 토너 캐리어상의 토너량(M/A)를 균일하게 유지하면서 0.4 내지 0.8mg/cm² 이하의 토너 박층을 형성하여 안정적인 대전량 분포 및 토너 유동성을 장수명에 걸쳐 유지함으로 오염, 비산 발생 억제, 현상효율 향상 및 토너 내구성 향상을 도모할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

평균 입경이 20 내지 200nm 인 대입경 실리카 0.1 내지 3.0 중량%와 평균 입경이 5내지 20nm인 소입경 실리카 0.1 내지 3.0 중량%, 저항이 1 내지 $10^5 \Omega \text{cm}$ 인 도전성 이산화티타늄 0.1 내지 2.0 중량%, 저항이 10^5 내지 $10^{12} \Omega \text{cm}$ 인 초미립자 소수성 이산화티타늄 0.1 내지 2.0 중량%, 결합 수지 70 내지 95 중량%, 착색제 0.5 내지 10 중량%를 포함하는 토너.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 도전성 이산화티타늄의 저항은 1 내지 $10^4 \Omega \text{cm}$ 이며, 초미립자 소수성 이산화티타늄의 저항은 10^6 내지 $10^{11} \Omega \text{cm}$ 인 것을 특징으로 하는 토너.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 도전성 이산화티타늄의 평균 입경은 30 내지 500nm이며, 상기 초미립자 소수성 이산화티타늄의 평균 입경은 10 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 토너.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 도전성 이산화티타늄의 평균 입경은 40 내지 300nm이며, 상기 초미립자 소수성 이산화티타늄의 평균 입경은 15 내지 40 nm인 것을 특징으로 하는 토너.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 대입경 실리카와 상기 소입경 실리카의 중량비는 1:1 내지 3: 1인 것을 특징으로 하는 토너.

【청구항 6】

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 대입경 실리카와 상기 소입경 실리카의 중량비가 1.5:1 내지 2.5 : 1인 것을 특징으로 하는 토너.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 상기 결착 수지의 산가는 3 내지 12(mgKOH/g)인 것을 특징으로 하는 토너.